



Rec'd PTO

15 JUL 2004

INPI
INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

10 42269

R. 05 AVR. 2004
OMPI POT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 JAN. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 • W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 16 JAN 2003 LIEU INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0300439 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 16 JAN. 2003		711 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET JOLLY 54, Rue de Clichy 75009 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 37 246/1504/JPJ/CHS			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N°		Date	
ou demande de certificat d'utilité initiale N°		Date	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale N°		Date	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Catalyseur d'hydrotraitement, son procédé de préparation et son utilisation dans un procédé de purification d'hydrocarbures.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 IDENTIFICATION DU DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		TOTALFINAELF FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique		SOCIETE ANONYME	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	Tour TOTAL 24, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92 810 0 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

REMERCIEMENTS
DATE 16 JAN 2003
LIEU 75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT 0300439
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

UB 540 W / 210X02

6 IDENTIFICATION	
Nom	
Prénom	
Cabinet ou Société	CABINET JOLLY
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue 54, Rue de Clchy
	Code postal et ville 75 009 PARIS
	Pays FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	
N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)	
7 INVENTEUR(S)	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	
	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 PROCEDE DE DÉPÔT	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): RG [] [] [] [] [] []
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE INVENTEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Jean-Pierre JOLLY C.P.J. N° 92 1122	VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI C. TRAN

CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION DANS UN PROCEDE DE PURIFICATION D'HYDROCARBURES.

5 La présente invention concerne un catalyseur d'hydrotraitement, son mode de préparation et l'utilisation de ce catalyseur dans un procédé de purification d'hydrocarbures notamment ceux issus de coupes pétrolières de point d'ébullition compris de préférence entre 40 et 560°C.

10 Actuellement, la demande en composés hydrocarbonés désulfurés, déazotés et déaromatisés s'accroît et de nombreuses études sont menées en vue de développer des catalyseurs de plus en plus efficaces vis-à-vis de la purification des hydrocarbures. Cependant, ces nouveaux catalyseurs, qui visent l'obtention de teneurs en soufre inférieures à 10 ppm, sont beaucoup plus coûteux et ne sont
15 accessibles qu'auprès d'un nombre limité de producteurs. En outre, dès leur première régénération, ces catalyseurs présentent une activité bien inférieure à leur activité initiale à l'état neuf dans les mêmes conditions opératoires. Seul, un traitement supplémentaire de réjuvenation spécifique permet parfois de retrouver cette activité initiale, permettant
20 d'atteindre des teneurs en soufre inférieurs à 10 ppm.

Aujourd'hui, de nombreux catalyseurs dits "classiques", à base de supports d'oxydes réfractaires et contenant des couples métalliques Co/Mo ou Ni/Mo oxydés, sont encore largement utilisés en raffinerie, à l'état neuf ou régénérés, soit en hydrotraitement, soit en hydrocraquage.
25 S'il s'avère impossible d'augmenter notablement leur activité dans des traitements de désulfuration et/ou de déazotation, ces catalyseurs devront à terme être récupérés, stockés ou détruits, lorsque les spécifications sur les teneurs en soufre dans les carburants deviendront si restrictives qu'il ne sera plus possible de les utiliser. Ce stockage ou
30 cette élimination des solides risque en outre d'être soumis à des contraintes environnementales et de sécurité et d'engendrer alors des surcoûts importants pour les raffineurs.

La Demanderesse a donc envisagé de rendre plus efficaces les catalyseurs dits classiques à base d'oxydes réfractaires et de métaux
35 des groupes VI et VIII, en les modifiant par des moyens nouveaux, pour leur conférer des activités en désulfuration et en déazotation au moins

équivalentes à celles des meilleurs catalyseurs du marché, et surtout supérieure à ces catalyseurs régénérés.

5 Tous les catalyseurs d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage sont nécessairement sulfurés avant d'être utilisés. Cette sulfuration peut être faite soit in situ, dans le réacteur d'hydrotraitement, soit ex situ, au moyen d'hydrogène sulfuré, de mercaptans, de sulfures, de polysulfures et/ou de soufre natif, ces composés étant introduits seuls, en mélange avec un solvant ou en même temps que la charge. Certains de ces catalyseurs sont modifiés avant sulfuration, cette modification
10 consistant à traiter ces catalyseurs par des composés chélatants ou sulfurants. Il est ainsi connu de modifier ces catalyseurs au moyen d'acides de type thioglycolique ou encore de thioalcools, de composés thioacétoniques et de thiodiazoles ou de thiocyanates tels que proposés notamment par des brevets Sumitomo (EP 289211, EP 300629, EP 338788, EP 357295, EP 456592, EP 478365 et EP 506206).
15 D'autres catalyseurs ont été modifiés par traitement au moyen de composés organiques alcool-acides (EP 482817), de mono-, di- ou polyalcools éventuellement étherifiés (EP 601722, US 3954673, US 4012340, WO 01/76741), de composés de types urée, polyamines, EDTA, hydrazine et autres composés azotés (EP 181035, EP 335754, EP 1043069, WO 01/76741, US 3954673 et US 4012340).
20

Pour modifier et sulfurer les catalyseurs à base d'oxydes réfractaires et de métaux des groupes VI et VIII, le brevet EP 628 347 de EURECAT propose de présulfurer ces catalyseurs classiques par un
25 mélange contenant un premier composé soufré de point de décomposition T_1 inférieur à 220°C et un deuxième composé soufré de point de décomposition T_2 supérieur à 220°C. Le premier composé soufré renferme une structure C-S ou S-S, et le deuxième composé soufré renferme au moins une structure S=O et est choisi parmi les
30 composés de type sulfone ou sulfoxyde, par exemple des alkyl-, des aryl-, des alkylaryl- ou arylalkyl- sulfones.

Toutes ces modifications visent à améliorer l'efficacité de ces catalyseurs en hydrotraitement, plus particulièrement en désulfuration, mais nécessitent l'utilisation de produits chimiques dont l'industrie du raffinage n'est pas toujours maîtresse. En outre, ces modifications ne
35 permettent pas toujours d'atteindre les teneurs en soufre requises par les spécifications attendues en Europe à l'horizon 2005, dans les

distillats moyens issus de la distillation directe ou de coupes raffinées, utilisés comme composants des carburants Diesel.

5 Dans certains pays comme la Suède, les Etats-Unis, notamment en Californie, et autres, la teneur en soufre total des gazoles est déjà limitée à 0,005 % en poids et cette limitation pourrait se généraliser à terme dans les pays de l'OCDE. Pour l'Europe, cet objectif de 0,005 % en poids de soufre total devrait être atteint en 2005, mais on évoque déjà une teneur de 0,001% à l'échéance 2010.

10 La Demanderesse a conçu un nouveau type de catalyseur d'hydrotraitement à base d'oxydes réfractaires et de métaux des groupes VI et VIII, permettant d'atteindre une teneur en soufre préfixée avec un gain de température de réaction d'au moins 5 à 25°C par rapport à un catalyseur classique non modifié, toutes autres conditions opératoires de procédé, pression, quantité d'hydrogène et vitesse
15 spatiale horaire (VVH) étant identiques. Un tel gain sur la température de réaction permet d'envisager l'obtention de teneurs en soufre bien inférieures à 50 ppm et même inférieures à 10 ppm, en jouant sur ces mêmes conditions opératoires.

20 La présente invention a donc pour premier objet un catalyseur d'hydrotraitement comprenant un support d'oxydes réfractaires, au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI, tous deux sous forme oxydée, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé sulfoné et/ ou sulfoxydé dérivé d'au moins un composé benzothiophénique.

25 Dans la suite de la présente description, on appellera catalyseur métallique tout catalyseur comprenant un support d'oxydes réfractaires et au moins un métal de chacun des groupes VI et VIII sous forme oxydée.

30 Par hydrotraitement, on entend tout procédé mettant en jeu l'hydrogène en vue de diminuer les teneurs en soufre des hydrocarbures traités, quelle que soit la coupe raffinée dont ils proviennent ; on entend particulièrement les procédés comprenant un hydrotraitement (désulfuration, déazotation et déaromatisation) ou un hydrocraquage.

35 Le composé caractéristique du catalyseur conforme à l'invention est choisi parmi les sulfones et sulfoxydes de benzothiophènes, de dibenzothiophènes et plus généralement polyarylthiophènes, substitués ou non par des chaînes hydrocarbonées alkyle ou allyle, comprenant

éventuellement des cycles aliphatiques et/ou aromatiques, et il peut être utilisé seul ou en mélange. De préférence, ce composé est un composé sulfoné et/ou sulfoxydé commercial ou un produit résultant de l'oxydation des composés benzothiophéniques contenus dans les coupes hydrocarbonées obtenues par raffinage des pétroles bruts.

Dans un mode préféré de mise en œuvre de l'invention, l'un au moins des composés sulfonés et/ou sulfoxydés résulte de l'oxydation d'une coupe hydrocarbonée, désulfurée ou non, par un composé oxydant choisi parmi les peroxydes et hydroperoxydes organiques et minéraux, et les peracides organiques ou minéraux, éventuellement en présence d'un catalyseur. Le peroxyde d'hydrogène et le *ter*butylhydroperoxyde sont parmi les oxydants préférés.

Ainsi, le catalyseur d'hydrotraitement selon l'invention, en présentant des caractéristiques d'activité et de sélectivité comparables, sinon meilleures, que celle des catalyseurs du commerce peut être avantageusement préparé en raffinerie puis être immédiatement utilisable dans cette même raffinerie. Il présente en outre l'avantage de pouvoir être préparé à partir de catalyseurs régénérés déjà disponibles sur place et dont le coût est bien inférieur aux catalyseurs d'hydrotraitement les plus efficaces du marché en matière d'hydrotraitement.

Pour être efficace en hydrotraitement, le catalyseur comprendra au moins 0,01% en poids d'au moins un composé sulfoné et/ou sulfoxydé et, de préférence, de 0,01% à 10% en poids.

Un autre objet de l'invention est le procédé de préparation du catalyseur d'hydrotraitement. Il comprend nécessairement une étape de formation et/ou de dépôt de composés sulfonés et/ou sulfoxydés en surface d'un catalyseur métallique. Le dépôt de ces composés peut se faire par imprégnation, greffage ou formation à la surface du catalyseur.

Plus particulièrement, le procédé consiste à introduire dans un réacteur contenant le catalyseur métallique, un fluide organique contenant au moins un composé benzothiophénique et un composé oxydant du groupe constitué par les peroxydes et les hydroperoxydes organiques ou minéraux, et les peracides organiques ou minéraux, à partir de la température ambiante et à pression atmosphérique, puis à récupérer le catalyseur supportant les composés sulfoxydés et /ou sulfonés formés.

Le fluide organique utilisé est choisi parmi les hydrocarbures paraffiniques, aromatiques et naphthéniques et les solvants des composés benzothiophéniques comme le benzène, le toluène et/ou le xylène, et des coupes hydrocarbonées résultant du raffinage de pétroles bruts. Dans un mode préféré, le fluide organique est une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum variant de 40 à 560°C.

Dans son mode de réalisation préféré, le procédé de préparation du catalyseur d'hydrotraitement selon l'invention consiste à pratiquer une désulfuration oxydante d'une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition mini et maxi variant de 40 à 560°C, en présence du catalyseur métallique. De préférence, ce catalyseur métallique comprend un support en silice et/ou en alumine et une combinaison de métaux des groupes VI et VIII, sous forme oxydée, choisie dans le groupe constitué par les combinaisons nickel/molybdène, cobalt/molybdène, nickel/tungstène, nickel/cobalt/molybdène et nickel/tungstène/molybdène.

Ce catalyseur métallique peut être un catalyseur fraîchement préparé ou commercial, et il sera utilisé neuf ou après régénération, c'est-à-dire essentiellement après combustion du coke déposé sur ce catalyseur pendant une opération d'hydrotraitement, dans le cadre de la présente invention.

Ce procédé de préparation selon l'invention peut être mis en oeuvre soit ex situ, avant chargement dans le réacteur d'hydrotraitement, soit in situ, dans le réacteur qui sera utilisé ultérieurement comme réacteur d'hydrotraitement.

Bien entendu, on ne sortirait pas du cadre de l'invention, si ce procédé de préparation était appliqué à tout autre support catalytique en vue d'augmenter son activité en hydrotraitement.

Un troisième objet de l'invention est l'utilisation de ce catalyseur dans un procédé d'hydrotraitement d'hydrocarbures, après sulfuration in situ ou ex situ de ce catalyseur au moyen d'au moins un composé soufré choisi parmi l'hydrogène sulfuré, les mercaptans, les sulfures et/ou les polysulfures et autres composés sulfurants, ce composé étant introduit sous forme gazeuse, sous forme liquide après dilution du solide ou du liquide dans un solvant ou directement sous forme liquide, éventuellement même comme additif de la charge à hydrotraiter. Cette

sulfuration peut également être réalisée par la seule charge à hydrotraiter.

5 Un quatrième objet de l'invention est un procédé de purification, jusqu'à moins de 10 ppm de soufre, d'une charge hydrocarbonée soufrée, azotée et/ou aromatique, ce procédé comprenant une première étape d'hydrotraitement du distillat en présence du catalyseur métallique modifié de l'invention, après sulfuration de celui-ci, et une deuxième étape de désulfuration oxydante de la charge hydrotraitée.

10 Dans un mode préféré de ce procédé de purification, la désulfuration oxydante de la charge hydrotraitée est effectuée en présence d'un catalyseur métallique et d'un oxydant choisi parmi les peroxydes et les hydroperoxydes organiques ou minéraux, et les peracides organiques ou minéraux. De préférence, l'oxydant est le peroxyde d'hydrogène ou le *ter*butylhydroperoxyde. Le catalyseur
15 métallique comprendra avantageusement un support en silice et/ou en alumine et une combinaison de métaux des groupes VI et VIII, sous forme oxydée, combinaison choisie dans le groupe constitué par les combinaisons nickel/molybdène, cobalt/molybdène, nickel/tungstène, nickel/cobalt/molybdène et nickel/tungstène/molybdène.

20 Dans un mode privilégié de mise en œuvre l'invention, notamment lorsque les opérations d'hydrotraitement et de désulfuration oxydante sont opérées dans la même raffinerie, le catalyseur métallique usé, mais modifié selon l'invention, obtenu en fin de cycle de désulfuration oxydante, est utilisé comme catalyseur d'hydrotraitement après
25 sulfuration *ex situ* ou *in situ* dans le réacteur d'hydrotraitement. La fin du cycle de désulfuration oxydante peut correspondre avantageusement au moment où la teneur en soufre total de l'effluent remonte au-dessus de 10 ppm.

30 Compte tenu de ce qui précède, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans un même réacteur ou dans au moins deux réacteurs distincts, par exemple disposés en série.

Dans la configuration utilisant deux réacteurs distincts, ceux-ci peuvent fonctionner alternativement en hydrotraitement et en désulfuration oxydante, chaque réacteur effectuant un traitement
35 différent au cours d'un même cycle de purification. L'avantage de cette forme de mise en œuvre est que seul le catalyseur utilisé en hydrotraitement doit être déchargé et régénéré avant d'être réutilisé en

désulfuration oxydante. De plus, le catalyseur issu de la désulfuration oxydante présente une activité bien meilleure que s'il avait été utilisé directement en hydrotraitement.

5 Une autre configuration prévoit que l'un des deux réacteurs fonctionne toujours en hydrotraitement et l'autre toujours en désulfuration oxydante : le catalyseur en fin de cycle de désulfuration oxydante est alors déchargé puis rechargé dans le réacteur d'hydrotraitement et enfin sulfuré selon les méthodes classiques. Par
10 ailleurs, un catalyseur métallique classique d'hydrotraitement et non modifié est chargé dans le réacteur de désulfuration oxydante. Comme dans la précédente configuration, le catalyseur d'hydrotraitement doit toujours être régénéré.

Le procédé de purification est particulièrement adapté à une charge hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum
15 allant de 40 à 560°C, cette charge pouvant provenir notamment d'une distillation atmosphérique, d'une distillation sous vide, d'un craquage catalytique FCC, d'un hydrocraquage, d'un cokage ou d'une viscoréduction.

Les exemples qui suivent visent à illustrer l'invention mais n'ont
20 aucun caractère limitatif.

EXEMPLE I

Dans le présent exemple, on décrit la préparation de cinq catalyseurs sulfurés qui seront utilisés ultérieurement en désulfuration, déazotation et déaromatisation. Tous ces catalyseurs sont préparés à
25 partir d'un catalyseur commercial A, constitué d'une combinaison à 3% de cobalt et à 10% de molybdène sur un support d'alumine, disponible sur le marché et utilisé communément par les raffineurs dans leurs unités d'hydrodésulfuration.

30

Les traitements de modification et/ou de sulfuration appliqués à ce catalyseur sont résumés dans le Tableau I ci-après.

TABLEAU I

Catalyseur	Traitement	Modification	Sulfuration
A	Aucun	Aucune	GO ₁ + 2% en poids DMDS
B	Ex situ	GO ₁ seul	GO ₁ + 2% en poids DMDS
C	In situ	GO ₁ seul	GO ₁ + 2% en poids DMDS
D	Ex situ	GO ₁ + 6,3% en poids TBHP	GO ₁ + 2% en poids DMDS
E	In situ	GO ₁ + 6,3% en poids TBHP	GO ₁ + 2% en poids DMDS
F	Ex situ	dBTS	GO ₁ + 2% en poids DMDS
G	In situ	GO ₂ + 6,3% en poids TBHP	GO ₁ + 2% en poids DMDS

*TBHP= solution 5M de terbutylhydroperoxyde dans du décane.

*dBTS= sulfone de dibenzothiophène à 5% dans de l'éthanol.

*DMDS= diméthyldisulfure

* GO₁ :gazole à 1% de soufre et

*GO₂ : gazole à 50 ppm de soufre.

La modification ex situ au moyen de gazole contenant du TBHP est effectuée comme suit.

On ajoute à 600 g de gazole (GO₁) de distillation directe à 1 % en poids de soufre (environ 700 ml) placé dans un ballon, 38 g de la solution de TBHP. Puis on ajoute à ce mélange 100 g du catalyseur A. On agite modérément l'ensemble pendant 3 heures à 70°C. Le catalyseur modifié est ensuite récupéré par filtration, puis lavé à trois reprises avec 200 ml de toluène à température ambiante, et enfin avec 3 fois 200 ml de pentane à température ambiante. Le catalyseur ainsi récupéré, est séché 3 heures à 80°C sous air, en étuve ventilée.

La modification in situ consiste à introduire dans le réacteur d'un pilote de type CATATEST, 100 ml du catalyseur A. On fait circuler sur ce catalyseur un gazole (GO₁ ou GO₂), dans lequel a été ajoutée la solution de TBHP, à une vitesse spatiale horaire (VVH) de 1 h⁻¹, sous pression atmosphérique, à une température de 70°C. Après 7 heures (GO₁) ou 70 heures (GO₂), l'injection de gazole additivé est stoppée. On fait circuler en mode à flux descendant un léger courant d'azote, dans le but d'éliminer l'excédent de gazole contenu dans le réacteur.

La modification ex situ au moyen de sulfone de dibenzothiophène (dBTS) est identique à la modification au moyen de gazole et de TBHP, si

ce n'est qu'on remplace le mélange gazole/TBHP par la sulfone commerciale en solution dans l'éthanol.

5 Les catalyseurs B et C ont été obtenus en mouillant le catalyseur A avec du gazole de distillation directe, seul, à 1% en poids de soufre en opérant comme décrit précédemment pour les modifications ex situ et in situ. Ils constituent des catalyseurs de comparaisons avec les quatre autres catalyseurs, D, E, F et G, conformes à l'invention.

10 Les catalyseurs ont tous été sulfurés avec un gazole additivé de 2 % en poids de DMDS, selon la procédure recommandée par le fabricant du catalyseur A.

EXEMPLE II

15 Le présent exemple est destiné à montrer que les catalyseurs de l'invention ont une activité en hydrodésulfuration et déazotation bien supérieure à celle obtenue avec le catalyseur A commercial non modifié.

20 Les catalyseurs A, B, C, D, E, F et G de l'Exemple 1 sont soumis dans un réacteur tubulaire d'un pilote d'hydrotraitement, fonctionnant en flux descendant, à une première étape de stabilisation par hydrotraitement d'un gazole de distillation directe. Ensuite, on hydrotraite une charge hydrocarbonée contenant 75% en volume de gazole de distillation directe et 25% en volume d'une coupe hydrocarbonée 220-350°C, issue de craquage catalytique, usuellement appelée LCO (Light Cycle Oil). Les caractéristiques du mélange sont données dans le Tableau II ci-dessous.

TABLEAU II

Type de charge	Mélange 25% LCO-75% GO	GO ₁	GO ₂
Soufre (ppm)	14447	10117	49
Densité à 15°C (g/ml)	0,8684	0,8579	0,8501
Mono-aromatiques (% en poids)	18,7	14,8	28
Di-aromatiques (% en poids)	14,8	13	5
Tri-aromatiques (% en poids)	2,8	1,6	1
Total aromatiques (% en poids)	36,3	29,4	34
Azote (ppm)	228	158	29,7
ASTM D86 (°C)			
Point initial	203	244	201
5 vol%	230	264	229
10 vol%	244	273	241
20 vol%	257	280	255
30 vol%	268	286	266
40 vol%	278	293	276
50 vol%	289	299	287
60 vol%	301	306	298
70 vol%	314	314	311
80 vol%	329	324	326
90 vol%	347	339	347
95 vol%	359	350	363
Point final	363	352	365

5 Les conditions opératoires sont données dans le Tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

Pression	27.10 ⁵ Pa
VVH	1 h ⁻¹
Rapport H ₂ /mélange huile	130 Nl/l

Pour comparer les activités en désulfuration et en déazotation, on ajuste la température de réaction de manière à atteindre soit 98% de désulfuration, soit 50% de déazotation de la charge hydrotraîtée. Plus cette température pour un catalyseur donné est basse par rapport à la température correspondante pour le catalyseur de référence A, plus ce catalyseur est actif en désulfuration ou en déazotation.

Pour le catalyseur de référence A, les températures référencées T_{HDS} et T_{HDN} respectivement pour l'hydrodésulfuration et la déazotation correspondent aux températures requises pour atteindre 98% de désulfuration et 50% de déazotation

Les résultats des tests sont donnés dans le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

A	B	C	D	E	F	G
T_{HDS}	$T_{HDS}-1^{\circ}\text{C}$	$T_{HDS}-2^{\circ}\text{C}$	$T_{HDS}-19^{\circ}\text{C}$	$T_{HDS}-18^{\circ}\text{C}$	$T_{HDS}-15^{\circ}\text{C}$	$T_{HDS}-19^{\circ}\text{C}$
T_{HDN}	$T_{HDN}-2^{\circ}\text{C}$	$T_{HDN}-3^{\circ}\text{C}$	$T_{HDN}-28^{\circ}\text{C}$	$T_{HDN}-26^{\circ}\text{C}$	$T_{HDN}-20^{\circ}\text{C}$	$T_{HDN}-27^{\circ}\text{C}$

Les catalyseurs D, E, F et G (conformes à l'invention) présentent une activité en HDS et en HDN très supérieure à celle du catalyseur de référence A, alors que les catalyseurs B et C présentent une activité équivalente à celle du catalyseur A.

EXEMPLE III

Le présent exemple compare les activités d'un catalyseur neuf d'hydrotraitement modifié selon l'invention et de ce même catalyseur régénéré après un cycle d'hydrotraitement, puis modifié selon l'invention.

Après un premier cycle d'hydrotraitement, le catalyseur G de l'Exemple II est régénéré par combustion du coke sous atmosphère oxydante à 450°C , pendant au moins 5 heures. Le catalyseur régénéré est modifié comme décrit dans l'Exemple II pour le catalyseur G, et on obtient un catalyseur G', qui est ensuite sulfuré comme décrit dans l'Exemple II. Un nouveau cycle d'hydrotraitement identiques au cycle appliqué au catalyseur G, est alors mis en oeuvre.

Dans le Tableau V, les températures requises d'hydrotraitement avec G et G' sont comparées par rapport au catalyseur de référence A.

TABLEAU V

A	G	G'
T _{HDS}	T _{HDS} -19°C	T _{HDS} -18°C
T _{HDN}	T _{HDN} -27°C	T _{HDN} -25°C

D'après ce Tableau, on constate qu'après régénération et nouvelle modification selon l'invention, le catalyseur commercial régénéré retrouve quasiment les mêmes performances que le catalyseur neuf modifié.

REVENDICATIONS

1 – Catalyseur d'hydrotraitement modifié comprenant un support d'oxydes réfractaires, au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI, tous deux sous forme oxydée caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé sulfoné et/ ou sulfoxydé dérivé d'au moins un composé benzothiophénique.

2 – Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dit composé est choisi parmi les sulfones et sulfoxydes de benzothiophènes, de dibenzothiophènes et plus généralement de polyarylthiophènes, substitués ou non par des chaînes hydrocarbonées alkyle ou allyle comprenant éventuellement des cycles aliphatiques et/ou aromatiques, ce composé étant utilisé seul ou en mélange avec d'autres composés du même groupe.

3 – Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le dit composé est un composé sulfoné et/ou sulfoxydé commercial ou provenant de l'oxydation des composés benzothiophéniques contenus dans les coupes hydrocarbonées obtenues par raffinage des pétroles bruts.

4 – Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'un au moins des composés sulfonés et/ou sulfoxydés résulte de l'oxydation d'une coupe hydrocarbonée, désulfurée ou non, par un composé oxydant choisi parmi les peroxydes et hydroperoxydes organiques et minéraux et les peracides organiques ou minéraux, éventuellement en présence d'un catalyseur métallique.

5 – Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 0,01% en poids d'au moins un composé sulfoné et/ou sulfoxydé.

6 – Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant une étape de formation et/ou de dépôt de composés sulfonés et/ou sulfoxydés en surface d'un catalyseur métallique, comprenant un support d'oxydes réfractaires et au moins un métal de chacun des groupes VI et VIII sous forme oxydée.

7 – Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on introduit dans un réacteur contenant le catalyseur métallique un fluide organique contenant au moins un composé benzothiophénique et un composé oxydant du groupe constitué par les peroxydes et les hydroperoxydes organiques ou minéraux, et les peracides organiques ou

REVENDICATIONS

1 - Catalyseur d'hydrotraitement modifié comprenant un support d'oxydes réfractaires, au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI, tous deux sous forme oxydée caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé sulfoné et/ ou sulfoxydé dérivé d'au moins un composé benzothiophénique.

2 - Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dit composé est choisi parmi les sulfones et sulfoxydes de benzothiophènes, de dibenzothiophènes et plus généralement de polyarylthiophènes, substitués ou non par des chaînes hydrocarbonées alkyle ou allyle comprenant éventuellement des cycles aliphatiques et/ou aromatiques, ce composé étant utilisé seul ou en mélange avec d'autres composés du même groupe.

3 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le dit composé est un composé sulfoné et/ou sulfoxydé commercial ou provenant de l'oxydation des composés benzothiophéniques contenus dans les coupes hydrocarbonées obtenues par raffinage des pétroles bruts.

4 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'un au moins des composés sulfonés et/ou sulfoxydés résulte de l'oxydation d'une coupe hydrocarbonée, désulfurée ou non, par un composé oxydant choisi parmi les peroxydes et hydroperoxydes organiques et minéraux et les peracides organiques ou minéraux, éventuellement en présence d'un catalyseur métallique.

5 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 0,01% en poids d'au moins un composé sulfoné et/ou sulfoxydé.

6 - Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant une étape de formation et/ou de dépôt de composés sulfonés et/ou sulfoxydés en surface d'un catalyseur métallique, comprenant un support d'oxydes réfractaires et au moins un métal de chacun des groupes VI et VIII sous forme oxydée.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on introduit dans un réacteur contenant le catalyseur métallique un fluide organique contenant au moins un composé benzothiophénique et un composé oxydant du groupe constitué par les peroxydes et les hydroperoxydes organiques ou minéraux, et les peracides organiques ou

minéraux, à partir de la température ambiante et à pression atmosphérique, et l'on récupère ensuite le catalyseur supportant les composés sulfoxydés et /ou sulfonés formés.

5 8 - Procédé selon l'une des revendications 5 et 7, caractérisé en ce que le fluide organique est choisi parmi les hydrocarbures paraffiniques, aromatiques et naphthéniques et les solvants des composés benzothiophéniques et des coupes hydrocarbonées résultant du raffinage de pétroles bruts.

10 9 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que le fluide organique est une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum allant de 40 à 560°C.

15 10 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à pratiquer une désulfuration oxydante d'une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum variant de 40 à 560°C, en présence du catalyseur métallique.

20 11 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un support en silice et/ou en alumine et une combinaison de métaux des groupes VI et VIII, sous forme oxydée, choisie dans le groupe constitué par les combinaisons nickel/molybdène, cobalt/molybdène, nickel/tungstène, nickel/cobalt/molybdène et nickel/tungstène/molybdène.

12 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 11, caractérisé en ce que le catalyseur métallique est neuf ou régénéré.

25 13 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 12, caractérisé en ce que la préparation du catalyseur d'hydrotraitement est effectuée in situ dans le réacteur d'hydrotraitement ou ex situ.

30 14 - Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, dans un procédé d'hydrotraitement d'hydrocarbures après sulfuration in situ ou ex situ de ce catalyseur par au moins un composé soufré choisi parmi l'hydrogène sulfuré, les mercaptans, les sulfures et/ou les polysulfures et autres composés sulfurants ou par la charge à hydrotraitée.

35 15 - Procédé de purification jusqu'à moins de 10 ppm de soufre d'une charge hydrocarbonée soufrée, azotée et/ou aromatique, comprenant une première étape d'hydrotraitement de la charge hydrocarbonée en présence du catalyseur selon l'une des revendications

minéraux, à partir de la température ambiante et à pression atmosphérique, et l'on récupère ensuite le catalyseur supportant les composés sulfoxydés et /ou sulfonés formés.

5 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le fluide organique est choisi parmi les hydrocarbures paraffiniques, aromatiques et naphténiques et les solvants des composés benzothiophéniques et des coupes hydrocarbonées résultant du raffinage de pétroles bruts.

10 9 - Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que le fluide organique est une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum allant de 40 à 560°C.

15 10 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à pratiquer une désulfuration oxydante d'une coupe hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum variant de 40 à 560°C, en présence du catalyseur métallique.

20 11 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un support en silice et/ou en alumine et une combinaison de métaux des groupes VI et VIII, sous forme oxydée, choisie dans le groupe constitué par les combinaisons nickel/molybdène, cobalt/molybdène, nickel/tungstène, nickel/cobalt/molybdène et nickel/tungstène/molybdène.

12 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que le catalyseur métallique est neuf ou régénéré.

25 13 - Procédé selon l'une des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que la préparation du catalyseur d'hydrotraitement est effectuée in situ dans le réacteur d'hydrotraitement ou ex situ.

30 14 - Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, dans un procédé d'hydrotraitement d'hydrocarbures après sulfuration in situ ou ex situ de ce catalyseur par au moins un composé soufré choisi parmi l'hydrogène sulfuré, les mercaptans, les sulfures et/ou les polysulfures et autres composés sulfurants ou par la charge à hydrotraitée.

35 15 - Procédé de purification jusqu'à moins de 10 ppm de soufre d'une charge hydrocarbonée soufrée, azotée et/ou aromatique, comprenant une première étape d'hydrotraitement de la charge hydrocarbonée en présence du catalyseur selon l'une des revendications

1 à 5, après sulfuration de ce catalyseur, et une deuxième étape de désulfuration oxydante de la charge hydrotraitée.

5 16 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la désulfuration oxydante est effectuée en présence d'un catalyseur métallique à base d'oxydes réfractaires supportant au moins un métal de chacun des groupes VI et VIII et d'un oxydant choisi parmi les peroxydes et les hydroperoxydes organiques ou minéraux, et les peracides organiques ou minéraux, le peroxyde d'hydrogène et le

10 17 - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le catalyseur métallique modifié obtenu en fin de cycle de désulfuration oxydante est utilisé comme catalyseur d'hydrotraitement, après sulfuration ex situ ou in situ dans le réacteur d'hydrotraitement.

15 18 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre dans un même réacteur ou dans au moins deux réacteurs distincts.

20 19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que les deux réacteurs distincts fonctionnent alternativement en hydrotraitement et en désulfuration oxydante, chacun effectuant un traitement différent.

20 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'un des réacteurs fonctionne toujours en hydrotraitement et l'autre toujours en désulfuration oxydante.

25 21 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que la charge hydrocarbonée est une charge hydrocarbonée de points d'ébullition minimum et maximum compris entre 40 à 560°C.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..



(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		37246/1504/JPJ/CHS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03-00439
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Catalyseur d'hydrotraitement, son procédé de préparation et son utilisation dans un procédé de purification d'hydrocarbures.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : LA SOCIETE ANONYME DITE : TOTALFINAELF FRANCE Tour TOTAL 24, Cours Michelet 92 800 PUTEAUX		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		CHOLLEY
Prénoms		Thierry
Adresse	Rue	Rue du Coq 146
	Code postal et ville	[B]11180] BRUXELLES - BELGIQUE -
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		DATH
Prénoms		Jean-Pierre
Adresse	Rue	Rue d'Ath, 53
	Code postal et ville	[B]7191710] BELOEIL HAINAUT - BELGIQUE -
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	[] [] [] [] [] []
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
LE 16 OCTOBRE 2003 Jean-Pierre JOLLY C.P.I N° 92.1122		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT/FR2004/000071



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.